(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**

(10) **DE 43 44 021 A 1**

(21) Aktenzeichen: P 43 44 021.5
(22) Anmeldetag: 23. 12. 93
(43) Offenlegungstag: 29. 6. 95

(51) Int. Cl.[6]:
D 06 P 1/16
D 06 P 1/673
D 06 P 7/00
B 05 C 3/00
// D06P 3/54,3/85,
D06M 13/292,15/507,
15/263,15/53,15/643,
15/256,15/03

DE 43 44 021 A 1

(71) Anmelder:
Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V., 47798 Krefeld, DE

(72) Erfinder:
Knittel, Dierk, Dr., 47809 Krefeld, DE; Schollmeyer, Eckhard, Prof. Dr., 47906 Kempen, DE

(54) Färbung von beschlichteten textilen Flächengebilden aus Synthesefasermaterial in überkritischem Medien

(57) Es wird ein Verfahren gegeben, das es gestattet, Textilmaterial aus Synthesefasermaterial ohne vorgeschalteten Entschlichtungs- bzw. Waschprozeß mit Dispersionsfarbstoffen aus überkritischem Fluid zu färben.

DE 43 44 021 A 1

Beschreibung

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren aufzuzeigen, das unter Verwendung ökologisch unbedenklicher Mittel eine Färbung von textilen Flächengebilden oder Garnen (Vliesen, Flocke, Filamenten) aus Synthesefasermaterial verschiedenster Aufmachung gewährleistet, ohne daß vor dem Färbevorgang ein Entschlichtungs- oder anderer Reinigungsprozeß angewandt zu werden braucht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren handelt es sich um die Verwendung überkritischer Fluide, auch als "superkritische Fluide oder überkritische bzw. superkritische Gase" bezeichnet als Trägermedium für den auf das Textilgut aufzubringenden Farbstoff. Aus diesem Trägermedium läßt sich der Farbstoff unter Variation der Verfahrensparameter (Druck, Temperatur) auf bzw. in den jeweiligen textilen Materialien dauerhaft abscheiden. Unter überkritischen Fluiden sind solche, ursprünglich gasförmigen oder flüssigen Systeme (oder Mischungen davon) zu verstehen, die durch entsprechende Änderung des Druckes und Änderung der Temperatur über ihren kritischen Punkt gebracht werden. Hier nehmen solche fluiden Systeme besondere Löseeigenschaften an.

Überkritische Fluide werden bereits vielfältig zur Extraktion von Inhaltsstoffen aus Polymeren oder aus Naturprodukten in Laboratorien und in der Technik eingesetzt. In diesen Fällen ist entweder der gewonnene Extrakt das Hauptziel der Anwendung (Hopfen) oder das nach der Extraktion verbleibende Gut (Kaffee).

Der Einsatz überkritischer fluider Systeme zur Färbung von Synthesefasermaterial ist aus Patenten und Publikationen bekannt, jedoch sind in den bekannten Verfahren Auflagerungen am Textil, wie es Schlichten, Avivagen, Präparationen, Spulöle, darstellen, bisher als störend für den Färbeprozeß angesehen worden.

Das Ziel der vorliegenden Erfindung wird dadurch erreicht, daß die zu färbende, beschlichtete (präparierte) Ware in einem Druckbehälter mit einem Fluid, das unter überkritischen Bedingungen steht und das den Farbstoff gelöst enthält, in Kontakt gebracht wird und daß durch Variation der Druck- und Temperaturbedingungen, der Variation der Zusammensetzung des überkritischen Fluids, eine Durchdringung der Ware mit Farbstoff und eine Fixierung des Farbstoffs erreicht wird. Wobei abhängig vom am Gewebe vorhandenen Schlichtetyp die Farbstoffrezeptierung an zu erzielende Farbtöne anzupassen ist.

Aus den nachstehend angeführten Ausführungsbeispielen wird ersichtlich, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren textile Materialien verschiedenster Konstitution und Konstruktion (aus Synthesefasermaterial) effektiv gefärbt werden können, ohne daß, wie zuvor erwartet, vor dem Färbevorgang eine Entschlichtung oder anders geartete Reinigungsoperation vorgenommen zu werden braucht.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Versuche zum Färben von beschlichtetem (aviviertem) Polyethylenterephthalatgewebe (PES) in überkritischem CO_2:

Probenmaterial

1) PES-Echtheitsgewebe im Laborfoulard beschlichtet (Beschlichtungsgrad gravimetrisch ermittelt, in Gew.-%),

2) PES-Gewebe aus Textilveredlungsbetrieb (d. h. nur kettgeschlichtet) mit Eastman WD, einer Polyesterschlichte (2,2% bezogen auf's Gewebegewicht) beschlichtet. Hierzu wird vergleichend ein PES-Material eingesetzt, das durch Extraktion mit Dichlormethan gereinigt worden war.

Schlichte (-typen)

Gerol PAN20® (Polyacrylat)

Schlichte 3248® (Polyacrylat, BASF)

Ensimol B® (EO-Addukt; Avivagemittel)

Grünau Kaltschlichte 900®) (filmbildende, nichtion. Polymere)

Wisester JB/25® (Polygon-Chemie; anion. Polyesterschlichte)

Eastman WD® (Polyesterschlichte)

Tallopol KSB® (Fa. Stockhausen).

Farbstoffe

Es werden stellmittelfreie, wasserunlösliche Farbstoffe verschiedener Herkunft verwendet (Fa. Bayer; Fa. Ciba-Geigy), die mit Bay1, Bay4 bzw. DTNW12, DTNW21 und DTNW27 bezeichnet werden.

Apparatives

Abb. 1 zeigt die Hochdruckanlage, die für die Färbeexperimente verwendet wurde. Der Färbebehälter besteht aus einem beheizbaren Stahlautoklaven mit 300 cm^3 Volumen, der mit einem Rührer und einem perforierten Stahlzylinder als Färbebaum ausgestattet ist. Gasförmiges Kohlendioxid wird von einem Membrankompressor auf Arbeitsdruck komprimiert bzw. wird CO_2 aus einer Steigrohr-CO_2-Flasche flüssig eingefüllt.

Abb. 1 Schem einer Hochdruck-CO_2-Färbeapparatur.

Für den Färbeprozeß wird ein Gewebestreifen von 2—4 g um den Färbebaum, ein perforierter Edelstahlzylinder, gewickelt. Der (meist) pulverförmige Farbstoff (bzw. -mischung) wird auf den Autoklavenboden gegeben. Mengenangaben an Farbstoff (in Gew.-%) sind auf das Textil-Probengewicht bezogen. Die Führung von Druck und Temperatur folgt im wesentlichen der in [1,2] empfohlenen Vorgehensweise und umfaßt Behandlungstemperaturen um 120—130°C und Drücke von 250—310 bar bei Färbezeiten von 10—25 Minuten.

Die nachstehende Tabelle gibt Schlichteart, Farbstoffart und -menge für die Versuche an:

Tabelle 1

Färbebedingungen in überkritischem CO_2 an geschlichteter Ware aus Synthesefasermaterial

Versuchs-Nr.	Farbstoff	Schlichte [%][1*)]	Farbstoffmenge [%]
DK-S1	Bay4	Gerol PAN (1,6)	1,5
DK-S2	Bay4	Schlichte 3248 (1,85)	1,5
DK-S4	Bay1	Grünau-K. (12,8)	1
DK-S5[2*)]	DTNW27	Eastm. WD (2,2)	0,36
DK-S6	DTNW27	Wisester	0,29
DK-S7	DTNW27	Ensimol B (2,3)	0,35
DK-S8[3*)]	DTNW27	-	0,36
DK-S10[4*)]	DTNW12	Tallopol KSB	1,0
DK-S11[5*)]	DTNW21	Tallopol KSB	0,5
DK-S12[6*)]	DTNW21	Tallopol KSB	0,5

[1*)] Schlichtegehalt, gravimetrisch durch Extraktion bestimmt; [2*)] Gewebe Nr. 2 (kettgeschlichtet); [3*)] wie Gewebe von DK-S5, aber durch Extraktion von Schlichte befreit als Vergleichsmaterial; [4*)] Simultanfärbung beschlichteter und unbeschlichteter Gewebestreifen; [5*)] Druckexpansion nach Färbezeit kontinuierlich; [6*)] Färbung getrockneter Auflagerung Tallopol KSB auf Trägerfolie.

Die nachfolgende Tabelle gibt die visuelle Beurteilung der erhaltenen Färbungen wieder, die direkt auch dem Färbevorgang bzw. nach einer anschließenden Acetonspülung erhalten werden. Tabelle 3 zeigt anhand von Remissionsdaten nach dem CIE-Lab-System die Färbeergebnisse an.

Tabelle 2

Visuelle Bewertung aus überkritischem CO_2 gefärbter, geschlichteter PES-Materialien

Nr.	visuelle Beurteilung		
	direkt	nach Acetonspülung	
DK-S1	tiefgelb	unverändert gleich[1*)]	egal
DK-S2	tiefgelb	unverändert gleich	egal
DK-S4	rotviolett	leicht aufgehellt	egal
DK-S5[2*)]	tiefblau	unverändert gleich	egal
DK-S6	blau	unverändert gleich	egal
DK-S7	blau	unverändert gleich	egal
DK-S8[3*)]	tiefblau	unverändert gleich	egal

[1*)] bedeutet, daß durch die Acetonspülung keine Farbveränderung eingetreten ist; [2*)] Gewebe Nr. 2; [3*)] Gewebe und Bedingungen wie bei DK-S5, nur wurde Kettschlichte durch Dichlormethanextraktion vor der Färbung entfernt.

Tabelle 3

Beispiele von Remissionsdaten der gefärbten Proben

Versuchs-Nr.	Farbstoff[1*)]	Farbmetrik (CIELAB; D65 Lichtart)			
		dL[2*)]	dE	dC	dH
DK-S1	Bay4[1*)]	-4,7	91,8	91,7	1,4
DK-S2	Bay4[1*)]	3,1	104,5	104,4	2,1
DK-S4	Bay1	-51,4	78,4	56,2	-18,9
DK-S5[2*)]	DTNW27	-58,9	66,5	21,0	-22,8
DK-S6	DTNW27	-54,7	60,7	18,3	18,7
DK-S7	DTNW27	-58,4	65,0	20,7	19,7
DK-S8[3*)]	DTNW27	-48,3	58,6	23,1	23,8

[1*)] Fluoreszenzfarbstoff; [2*)] Gewebe Nr. 2; [3*)] Gewebe und Bedingungen wie bei DK-S5, nur wurde Kettschlichte durch Dichlormethanextraktion vor der Färbung entfernt.

Die an den gefärbten Geweben ermittelten Echtheitszahlen bzgl. Waschung, Abrieb und Lichtstabilität liegen in praxisrelevanten Bereich.

Unerwarterweise zeigen Proben (z. B. Gewebematerial 2), die nur auf einem Fadensystem (Kette) eine Auflagerung besitzen, nach dem vorliegenden Verfahren eine egale, streifenlose, intensive Färbung.

Die Versuche DK-S10—DK-S11 wurden als Simultanfärbungen von jeweils unbeschlichtetem und beschlichtetem Material durchgeführt. Als Auflagerung wurde ein auf das Gewebe aufgebrachtes Textilhilfsmittel (sowohl Schlichtemittel als auch Avivage mit permanenten Griffeigenschaften) eingesetzt. Hierzu wurde das jeweilige Gewebe aus 5%iger Tallopol KSB-Lösung vor der Färbung behandelt und nach Trocknung zum Färben eingesetzt.

Farbstoffbestimmungen an den Simultanfärbungen DK-S11 zeigten, daß auf das beschlichtete Material mit 1,59 mg Farbstoff pro g Gewebe um 3% mehr Farbstoff aufgenommen wurde, als von dem unbeschlichtetem Vergleichsmaterial. Nach Spülung der Proben aus Versuch DK-S11 mit Aceton zeigte das beschlichtet gefärbte Gewebe eine um 2 Bewertungsnoten bessere Trocken- und Naßreibechtheit als das im unbeschlichteten Zustand gefärbte Material.

Im Versuch DK-S12 wurde gezeigt, daß das aufgebrachte, griffeste Textilhilfsmittel Tallopol KSB unter den angewandten Färbebedingungen (280 bar, 130°C, Farbstoffangebot 0,5%, 15 Min., Druckexpansion kontinuierlich) 5,4 mg Farbstoff DTNW21 aufnimmt, was deutlich über der unter vergleichbaren Bedingungen von PES aufnehmbaren Menge liegt.

Tabelle 4

Visuelle Bewertung der Simultanfärbungen aus überkritischem CO_2 von geschlichtetem und ungeschlichtetem PES-Material

Nr.	visuelle Beurteilung	
	unbeschlichtet	beschlichtet
DK-S10	rot	dunkelrot
DK-S11	blau	tiefblau

Literatur

[1] E. Schollmeyer, D. Knittel, H.-J. Buschmann, G. M. Schneider, K. Poulakis (Erf.): "Färbeverfahren" Dt. Pat. P 39 06 724.-6, DE 39 06 724 A1, 13.09.1990.

[2] W. Saus, D. Knittel, E. Schollmeyer, H.-J. Buschmann (Erf.): "Verfahren zum Färben von hydrophobem Textilmaterial mit Dispersionsfarbstoffen aus überkritischem CO_2" Ciba-Geigy AG, Basel, 17.05.91, Nr. 1-18653/P1, EP 92810343.1, 08.05.92.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von Synthesefasermaterial unterschiedlicher Aufmachung (Garne, Filamente, Gewebe, Vliese, Gelege, Flocke) unter Färbebedingungen überkritischer Fluidsysteme unter Verwendung von wasserunlöslichen Farbstoffen (Dispersionsfarbstoffen), beinhaltend das Färben der o.g. Materialien mitsamt den aus textilen Vorbehandlungsprozessen enthaltenen Auflagerungen (wie etwa Schlichten, Spulöle, Avivagen) zur Erzielung besserer Reibechtheiten und zur Erzielung höherer Farbstoffaufnahme.
2. Verfahren nach Anspruch 1, derart daß die am Textilmaterial aus den dem Färben vorgehenden Verarbeitungsschritten vorhandenen Auflagerungen eine im Färbeprozeß gesteigerte Farbstoffaufnahme durch das Synthesefasermaterial verursachen (Moderatorwirkung).
3. Verfahren nach Anspruch 1, derart daß die Reibechtheit einer Färbung von Synthesefasermaterial durch die überkritisch-färberische Behandlung bei Anwesenheit von Auflagerungen verbessert werden kann.
4. Verfahren nach Anspruch 1, derart daß sowohl nur an der Kette geschlichtete bzw. mit Auflagerungen versehenen Materialien als auch an Kette und Schuß (Gewebe betreffend) mit Auflagerungen versehene Gewebematerialien gleichermaßen mit egalem Ergebnis gefärbt werden können, ohne daß eine Kettstreifigkeit der Färbung eintritt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, derart daß die genannten Auflagerungsmittel aus den Substanzklassen der Phosphorsäureester, der Polyester, der Polyacrylate, der Ethylenoxidaddukte, der Silikon- und Fluorpolymerpräparationen, der Mineralölverbindungen, der Derivate aus Naturstoffen (Stärke-, Chitosan-, Cellulosederivate) bestehen.
6. Verfahren nach Anspruch 1, derart daß durch die vorgesehene Behandlungsart ein kompletter Verfahrensschritt (Entschlichtung) der Textilveredlung eingespart werden kann.
7. Verfahren nach Anspruch 1, derart daß die Auflagerung, die bereits beim Färbeprozeß am Textilmaterial vorhanden ist, permanent ist, d. h. in Folgeschritten der Verarbeitung bzw. des Gebrauchs festhaftend für die Gebrauchsdauer ist.
8. Verfahren nach Ansprüchen 1—7, derart daß das überkritische Fluid aus überkritischem CO_2 oder überkritischem Distickstoffoxid oder deren Mischungen besteht.
9. Verfahren nach Ansprüchen 1—8, derart daß dem überkritischen Fluid zur Variation seiner Polarität Moderatoren wie Wasser, Alkohole, Ketone bzw. Kohlenwasserstoffe zugesetzt werden.
10. Verfahren nach Ansprüchen 1—9, derart daß im Druckbereich von 250 bis 400 bar und im Temperaturbereich von 80—320°C gefärbt wird.
11. Verfahren nach Ansprüchen 1—10, derart daß die am Textilgut vorhandene Schlichte bzw. Auflagerung im Bereich bis zu 3 Gewichtsprozent vorliegt.
12. Verfahren nach Ansprüchen 1—11, derart daß für das Verfahren Textilmaterial aus Mischfasern bzw.

Fasermischungen eingesetzt wird.

Hi rzu 1 Seite(n) Zeichnung n

Int. Cl.[6]: D 06 P 1/16
Offenlegungstag: 29. Juni 1995

